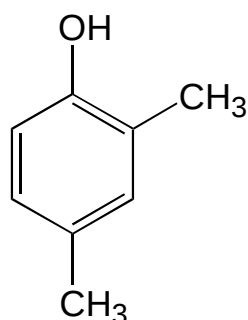


2,4-キシレノール

2,4-Xylenol

別名：2,4-ジメチルフェノール 2,4-Dimethylphenol

【対象物質の構造】



CAS番号：105-67-9

分子式：C₈H₁₀O

【物理化学的性状】

分子量	融点	沸点	比重	LogPow
122.18	25.4 ~ 26	210	1.036 (20)	2.03

【毒性、用途】

毒性：

対象動物種	投与経路	毒性数値種類	毒性数値
ラット	経皮	LD ₅₀	1040 mg/kg
	経口	LD ₅₀	3200 mg/kg
マウス	経口	LD ₅₀	809 mg/kg
	静脈内注射	LD ₅₀	100 mg/kg
	腹腔内注射	LD ₅₀	183 mg/kg
	経皮	TD _{LO}	16 g/kg
	経皮	LD ₅₀	1040 mg/kg

用途：合成中間体等

物性、毒性、用途の出典：化学物質安全情報提供システム（kis-net：神奈川県）

§1 分析法

(1) 分析法の概要

大気中の酸化性物質を除去するためのトラップを付けた固相カートリッジに

大気試料1.44 m³ (1 L/min、24 h)を通気して2,4-キシレノールを捕集し、アセトンで抽出する。抽出液に炭酸ナトリウム水溶液及び無水酢酸を加え、2,4-キシレノールをアセチル化し、ヘキサン及び内標準液を加えて抽出する。ヘキサン層を分取し、GC/MSで分析する。

(2) 試薬・器具 (注1)

2,4-キシレノール	東京化成工業
2,4-キシレノール- <i>d</i> ₃	関東化学
ナフタレン- <i>d</i> ₈ (内標準)	CIL社製
炭酸ナトリウム	試薬特級
無水酢酸	試薬特級
アセトン	残留農薬試験用 5000倍濃縮試験品
ヘキサン	残留農薬試験用 5000倍濃縮試験品
メタノール	残留農薬試験用 5000倍濃縮試験品
<i>dl</i> - α -トコフェロール	試薬特級
蒸留水	
固相カートリッジ Autoprep EDS-1 (250-6)	昭和電工
固相カートリッジ用アダプター	GLサイエンス (1、3、6 mL用)
ルアーフィッティングVRS406	アズワン (シリコンチューブ接続用)
ルアーフィッティングVRSP6、VRFP6	アズワン (密栓用)
25 mmろ紙ホルダー (注2)	柴田科学 (アスベスト用ディスポーザブルタイプ)
25 mmガラス繊維ろ紙(GB-100R)	アドバンテック
25 mL共栓試験管 (注3)	

酸化性物質除去用トラップ：25 mmガラス繊維ろ紙をトコフェロール溶液に浸漬し、乾燥したもの (注4) をろ紙ホルダーに取り付ける。

トコフェロール溶液：*dl*- α -トコフェロール1 gをアセトン50 mLに溶解する。

炭酸ナトリウム水溶液：炭酸ナトリウム5 gを蒸留水100 mLに溶解する。

(3) 分析法

【捕集管の調製】

Autoprep EDS-1カートリッジをアセトン10 mLで洗浄する。洗浄したカートリッジに窒素ガスを通気 (500 mL/min、20分程度) し、アセトンを除去する。これに2,4-キシレノール-*d*₃の2 μ g/mL溶液10 μ L (2,4-キシレノール-*d*₃20 ng) を大気捕集側から添加し、同方向から窒素ガスを通気 (500 mL/min、20分程度) して調製する。調製した捕集管はアダプターを取付け、両端を密栓してサンプリング時まで冷暗所で保存する。

【試料捕集及び保存】

前項のとおり調製した捕集管を酸化性物質除去用トラップ (以下、トラップ

と略す。)に接続し(注5)、ポンプに接続し、1 L/minの流速で24時間大気試料を捕集する(捕集量1.44 m³)。トラップ及び捕集管はアルミホイルで遮光する。

大気試料捕集後の捕集管は、トラップをはずし、両端を密栓し、チャック付きアルミバッグ等に入れて実験室に持ち帰り、分析時まで冷暗所で保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

試料を採取した捕集管を通気方向と逆方向にアセトン2.4 mLで25 mL試験管に抽出する。抽出速度は、毎秒1～2滴程度とする。抽出液に蒸留水10 mL、炭酸ナトリウム水溶液3 mLを加え混合する。さらに無水酢酸0.1 mLを加えてからよく攪拌振とうして静置する(注6)。

30分後にヘキサン1 mL及び内標準液50 µLを加え(試験液中の内標準濃度は50 ng/mLになる)、1分間攪拌振とうし、抽出する(注6)。静置後、ヘキサン層をパスツールピペットで、少量の無水硫酸ナトリウム(ミクロスパーテル1～2杯程度)を入れたサンプルバイアルに移して試験液とする。

【空試験液の調製】

試料を捕集しない捕集管について【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【標準液の調製】

2,4-キシレノール及び2,4-キシレノール-*d*₃の50 mgをそれぞれアセトン50 mLに溶かしたものを標準原液(1 mg/mL)とする。2,4-キシレノール及び2,4-キシレノール-*d*₃の各標準原液を5 mL取り、合わせてアセトンで50 mLに希釈したものを混合標準原液とする。混合標準原液をアセトンで適宜希釈し、1～50 ng/mL程度の範囲で段階的に標準液を調製する。これらの1 mLを25 mL試験管に取り、アセトン1 mLを加えたものについて【試料の前処理及び試験液の調製】のとおり処理を行い調製したものを標準液とする。標準液は使用時ごとに調製する。

これとは別に、捕集管添加用に2,4-キシレノール-*d*₃標準原液を希釈して2 µg/mLアセトン溶液を調製する。

内標準液は、ナフタレン-*d*₈の10 mgをヘキサン100 mLに溶解した溶液を1 mLとり、さらにヘキサンで100 mLにしたもの(1 µg/mL)を用いる。

【測定方法】

〔分析条件〕

G C	使用機種	Agilent社製 HP5890
	カラム	RESTEK Rtx-20 30m × 0.25mm × 0.25µm
	カラム温度	40 (1 min) → 10 /min → 120 → 5 /min → 160 → 20 /min → 250 (5 min)
	注入方法	スプリットレス
	注入口温度	250
	インターフェース温度	250
	イオン源温度	230

M S	注入量	1 μ L	
	機種	日本電子社製	AM50S
	イオン化法	EI	
	定量イオン / 確認イオン		
	2,4-キシレノール	122 / 107	
	2,4-キシレノール- d_3	125	
	ナフタレン- d_8 (内標準)	136	

〔検量線〕

標準液1 μ LをGCに注入して分析し、各濃度に対して得られた2,4-キシレノール及び2,4-キシレノール- d_3 と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量および濃度の算出〕

試験液1 μ LをGCに注入して分析し、得られたピーク面積比から濃度を求める。
大気試料中の2,4-キシレノールの濃度C (ng/m³) は、次式から算出する。

$$C = \{(W - W_b) \times v\} / V \times \{(273 + t) / (273 + 20)\} \times (101.3 / P)$$

C : 大気試料中の2,4-キシレノールの濃度 (ng/m³)

W : 検量線から求めた試験液中の2,4-キシレノールの濃度 (ng/mL)

W_b : 検量線から求めた空試験液中の2,4-キシレノールの濃度 (ng/mL)

v : 試験液量 (mL)

V : 大気捕集量 (m³)

t : 大気捕集時の平均気温 ()

P : 大気捕集時の気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL) 〕

2,4-キシレノールの装置検出下限を下表に示す。(注7)

表1 装置検出下限

IDL (pg)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	試料換算値 (ng/m ³)
0.23	1.44	1.0	0.16

〔測定方法の検出下限 (MDL) 、定量下限 (MQL) 〕

2,4-キシレノールの測定方法における検出下限及び定量下限を下表に示す。
(注8)

表2 測定方法の検出下限及び定量下限

試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	検出下限 (ng/m ³)	定量下限 (ng/m ³)
1.44	1.0	0.21	0.55

注 解

- (注1) 各試薬、器具等については、同等以上のものであれば製造元は問わない。
- (注2) ろ紙ホルダーについては、当初、47 mmテフロン製ろ紙ホルダーを用いて検討したが、低濃度では、ほとんど回収できず、トラップ材及びろ紙ホルダーに吸着したものと考えられ、記載の25 mmのろ紙ホルダー（付属のメンブレンフィルター等は使用しない）を用いたところ、回収率が良好だった。これは、サポートスクリーン、フィルターベース等のない構造であるため、吸着による損失が少ないことが推察される。なお、他社の25 mmろ紙ホルダーについての検討は、行っていない。
- (注3) 固相カートリッジ用アダプター、ルアーフィッティング、ろ紙ホルダーは、メタノールで洗浄しておく。ガラス繊維ろ紙、ガラス器具は、アセトンで洗浄しておく。
- (注4) ビーカーにトコフェロール溶液を入れ、ガラス繊維ろ紙を浸漬する。ろ紙を取り出し、清浄なテフロン製メッシュシート上に乗せ、空気中の水分凝縮による汚染を防ぐため、約50 ℃の乾燥機内で5分程度溶媒を乾燥させる。調製したろ紙は、アルミホイルで包み、チャック付きビニール袋に入れ、冷蔵庫に保管することで、1週間程度は、保存が可能である。
- (注5) トラップ、捕集管、ポンプ等は、図1に示すように接続する。各接続部分は、サンプリング時に脱落しないように注意すること。
サンプリング前に実験室内でトラップ、捕集管、アダプターを接続し、付属のプラグ等で密栓し、アルミホイルで覆っておくと、サンプリングの準備に時間がかからず、便利である。

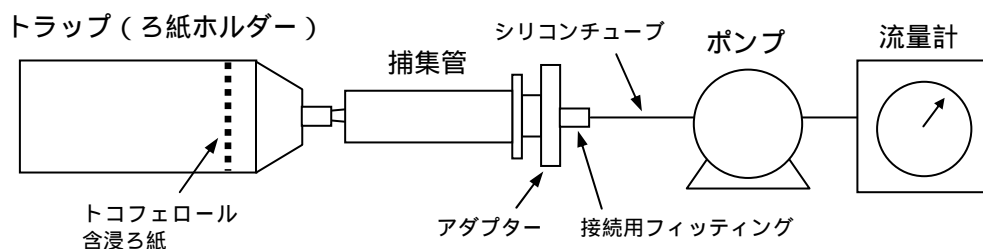


図1 捕集管等の接続

- (注6) 攪拌振とうする際、炭酸ガスが発生するので、吹きこぼれないように注意すること。攪拌振とうの途中で一度、栓をはずし、炭酸ガスを抜くとよい。

(注7) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成18年3月)に従って算出した。

表3 装置検出下限 (IDL) の算出

物質名	2,4-キシレノール
試料量 (m ³)	1.44
最終液量(mL)	1.0
注入液濃度(ng/mL)	1.0
装置注入量(μL)	1.0
結果 1 (pg)	1.000
結果 2 (pg)	0.955
結果 3 (pg)	0.972
結果 4 (pg)	0.988
結果 5 (pg)	1.087
結果 6 (pg)	1.063
結果 7 (pg)	0.914
平均値 (pg)	0.996
標準偏差 (pg)	0.060
IDL(pg)	0.23
IDL 試料換算値(ng/m ³)	0.16
S/N	8.5
CV(%)	6.0

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

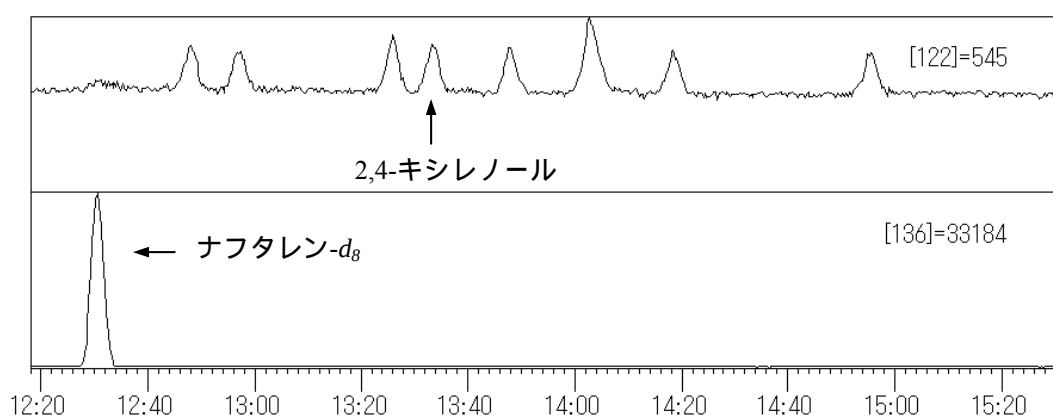


図2 IDL測定に用いた2,4-キシレノールアセチル化体のGC/MSクロマトグラム (キシレノールとして1 ng/mL、1 μL注入)

(注8) 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成18年3月)に従って算出した。ただし、大

気中に2,4-キシレノールがIDLの5倍以上の濃度で検出されたので、窒素を通気して実験を行った。

表4 測定方法の検出下限及び定量下限の算出

物質名	2,4-キシレノール
試料量 (m ³)	1.44
標準添加量 (ng)	1.25
試料換算濃度 (ng/m ³)	0.868
最終液量 (mL)	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	1.25
装置注入量 (μL)	1.0
操作ブランク平均 (ng/m ³)	0
無添加平均 (ng/m ³)	0
結果 1 (ng/m ³)	0.758
結果 2 (ng/m ³)	0.821
結果 3 (ng/m ³)	0.753
結果 4 (ng/m ³)	0.848
結果 5 (ng/m ³)	0.706
結果 6 (ng/m ³)	0.831
結果 7 (ng/m ³)	0.844
平均値 (ng/m ³)	0.794
標準偏差 (ng/m ³)	0.055
MDL (ng/m ³)	0.21
MQL (ng/m ³)	0.55
S/N	8.6
CV (%)	6.9

$$\text{※MDL} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

$$\text{※MQL} = \sigma_{n-1} \times 10$$

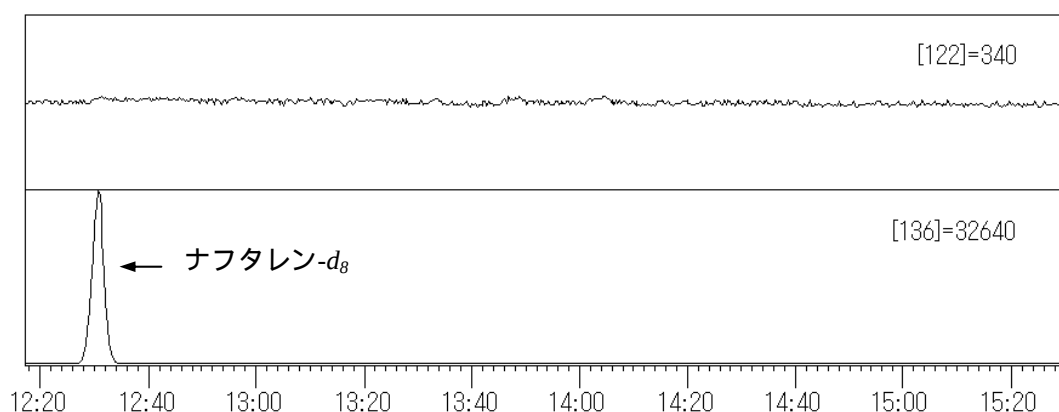


図3 操作ブランクのクロマトグラム

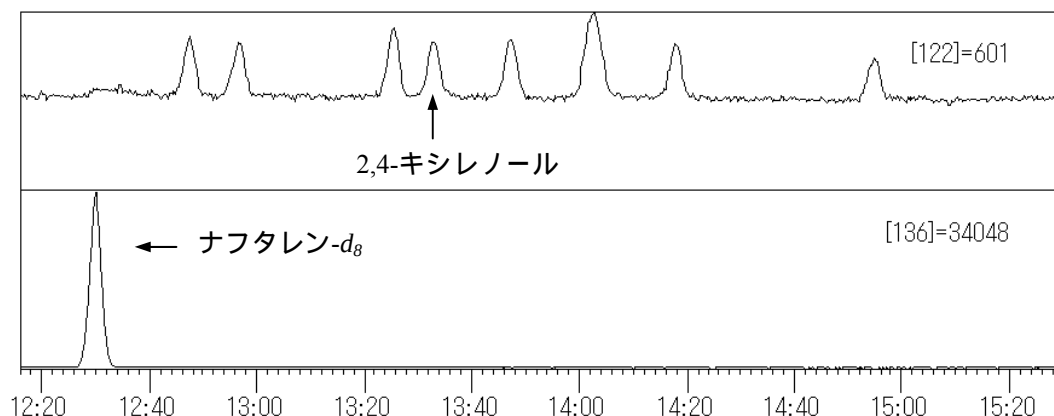


図4 MDL測定に用いた2,4-キシレノールアセチル化体のGC/MSクロマトグラム
(キシレノールとして1.25 ng/mL、1 μ L注入)

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

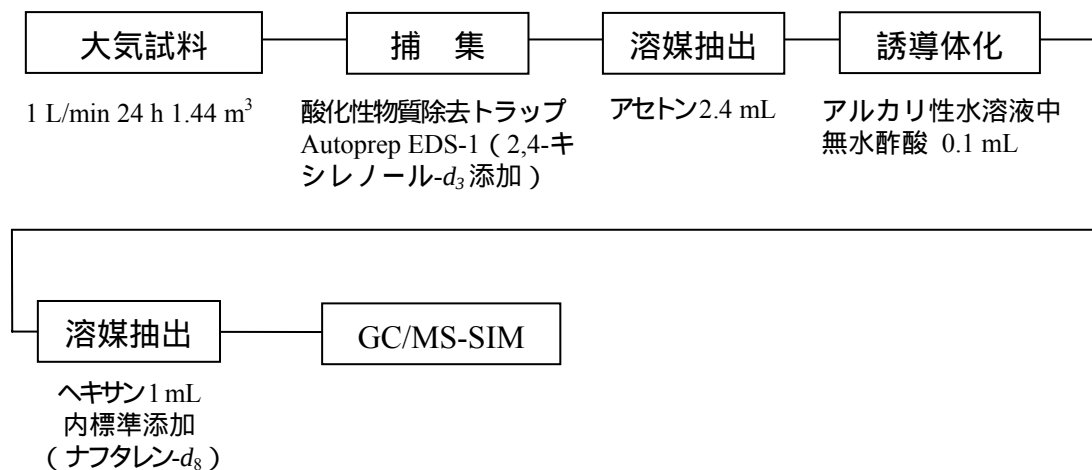


図5 分析法フローチャート

〔マスペクトル〕

2,4-キシレノール及び2,4-キシレノール- d_3 のアセチル化体のマスペクトルを図6、7に示す。

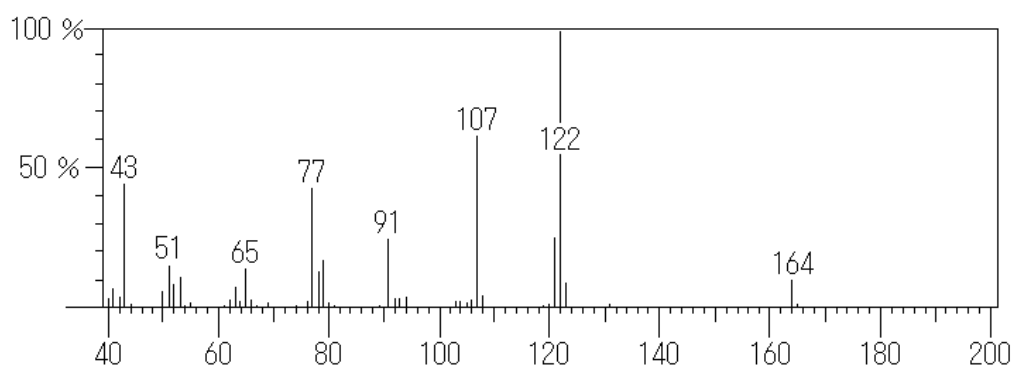


図6 2,4-キシレノールアセチル化体のマススペクトル

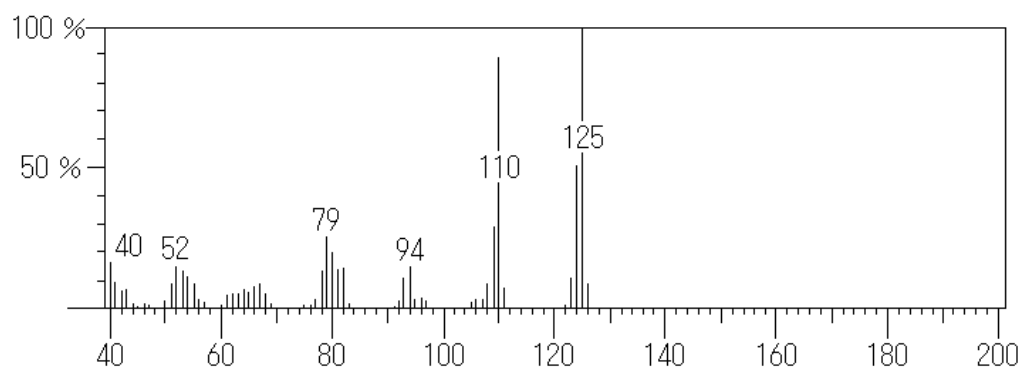


図7 2,4-キシレノール- d_3 アセチル化体のマススペクトル

〔検量線〕

キシレノールとして1～100 pgの範囲で、検量線は直線であった。(1μL注入)

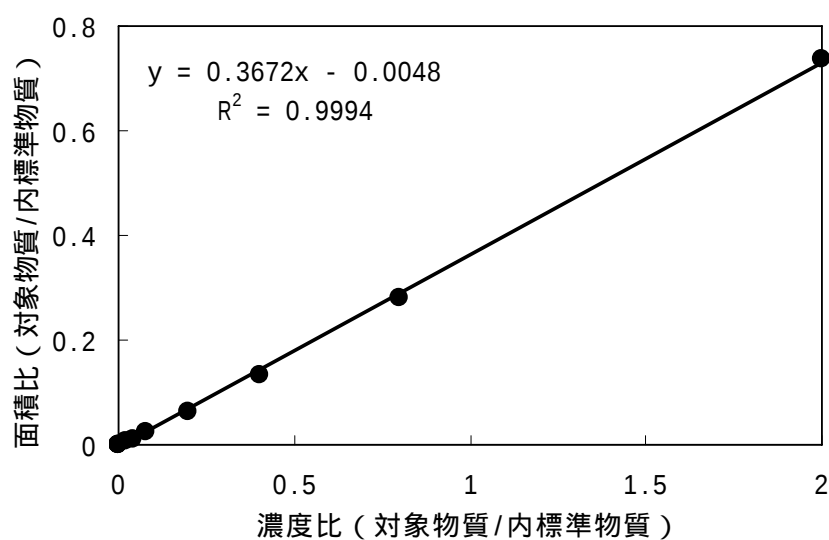


図8 検量線 (内標準物質 50 ng/mL、対象物質濃度範囲 0～100 ng/mL)

〔クロマトグラム〕

2,4-キシレノール及び異性体のアセチル化体のクロマトグラムを図9に示す。

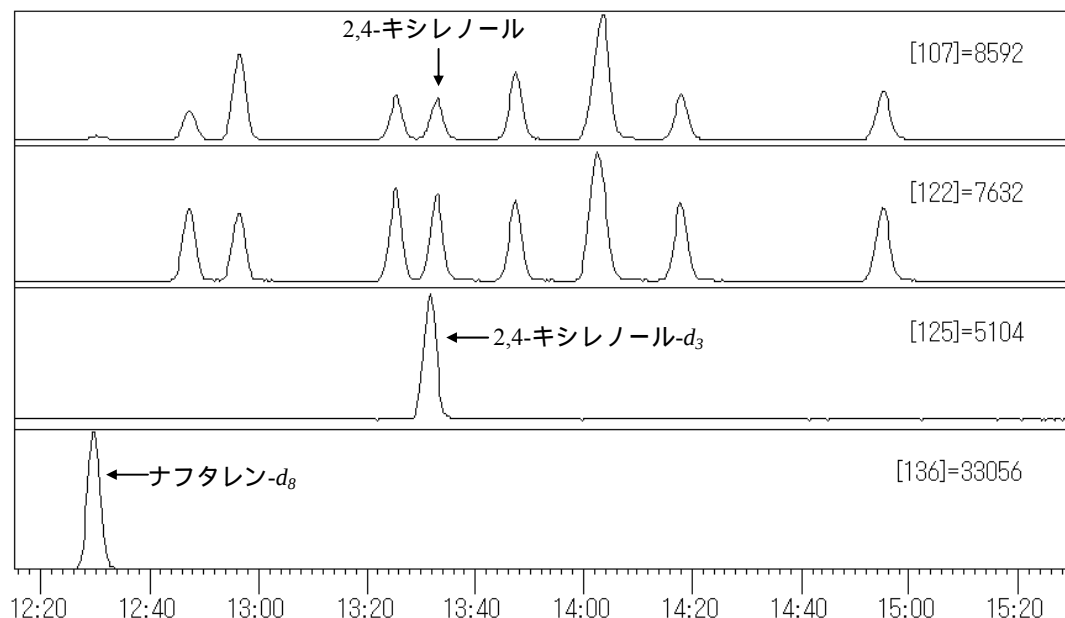


図9 キシレノール及びエチルフェノールのアセチル化体のGC/MSクロマトグラム（キシレノールとして20 ng/mL、1 μ L注入）

2,6-キシレノール 2-エチルフェノール 2,5-キシレノール 3-エチルフェノール 3,5-キシレノール+4-エチルフェノール 2,3-キシレノール 3,4-キシレノール

〔アセチル化体の抽出溶媒の検討〕

アセチル化体の抽出溶媒としてヘキサンとジクロロメタンを検討した。ジクロロメタンとヘキサンは、同等の抽出率であったが、ヘキサンの方がGCクロマトグラムのピーク形状が安定しており、ジクロロメタンより低い検出下限値が得られたため、アセチル化体抽出溶媒としてヘキサンを用いることにした。

〔添加回収実験〕

実験

トラップの上流側にテフロン管を接続し、少量のクォーツウールを詰める。そこに2,4-キシレノール20 ngを添加し、屋外空気（平均気温19.1℃、平均湿度61%）を1 L/minの流量で24時間、1.44 m³通気し、回収量を求めた。同時に無添加の捕集管で屋外空気を同量捕集し、大気中の2,4-キシレノールを差引いて回収率を求めた。結果は、表5に示すように回収率は73.6%であった。回収率が低い原因は、表4からわかるようにMDL測定試料の回収率が良好なことから、トラップへの吸着の影響は少ないものと考えられ、大気中の酸化性物質をトラップで

除去しきれなかったことにより、2,4-キシレノールが捕集材上で分解したため回収率が低下したものと推定される。

表5 添加回収実験結果（実験 ）

試料量 (m ³)	添加量(ng)	測定回数	検出量(ng)	回収率(%)	変動係数(%)
1.44	20	5	14.7	73.6	4.1

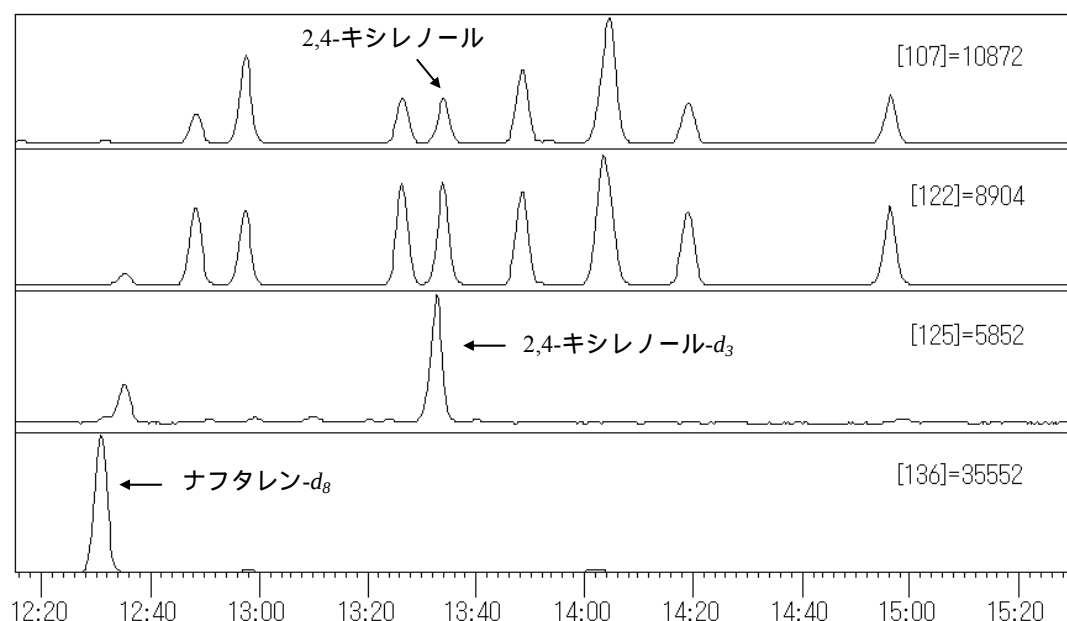


図 10 添加回収実験試料のクロマトグラム

実験

高温高湿度条件での添加回収実験として、トラップの下流側に捕集管を2連に接続し、トラップの上流側に実験 と同様の方法で2,4-キシレノール50 ngを添加し、平均気温28.0 (25.5～33.8)、平均湿度72% (57～84%)の屋外空気を1 L/minの流量で24時間、1.44 m³通気し、回収率を求めた (n=1)。上流側の捕集管の回収率は97.4%であったが実験回数1回なので参考値とする。

下流側の捕集管からは、2,4-キシレノールは、検出されなかったところから、1440 L通気では、破過はないものと思われる。

実験 より過酷な条件であるにもかかわらず、回収率が良好であったことについては、添加量が実験 の2.5倍であったことが原因と考えられるが、大気中の酸化性物質が少なかった可能性も考えられる。

実験

実験 の結果から、トラップを付けても大気中の酸化性物質の影響を排除し

きれず、十分な回収率が得られないおそれがある。そこで、2,4-キシレノールと同時に2,4-キシレノール- d_3 の20 ngを添加してから、屋外空気を通気することにより回収実験を行った。

大気中の酸化性物質濃度は測定できないので、気温、日射量、オキシダント濃度の異なる条件で添加回収実験を行った結果、表6のとおりであった。方法は実験と同様であり、空気中の対象物質を差引いている。

回収率と日射量、オキシダント濃度との間には、関連は見られないようであったが、酸化性物質濃度が高くなると予想される、日射量の多い日に通気量を1.62 m³に増やして回収実験を行った場合でも回収率は良好であった。また、2,4-キシレノールの6回の回収率平均値は86.1%、変動係数は7.1%であった。

2,4-キシレノール- d_3 の回収率も2,4-キシレノールと同程度であることがわかったので、実際の大気試料捕集の場合にも、あらかじめ捕集管に2,4-キシレノール- d_3 の一定量を添加してから、試料捕集することにした。これにより、2,4-キシレノール- d_3 の回収率から捕集状況の確認を行うことができると思われる。

表6 添加回収実験結果（実験）

試料量 (m ³)	回収率 (%)		気温 ()	日射量 (MJ/m ²)	オキシダント濃度 (ppm)	
	2,4-キシレノール	2,4-キシレノール- d_3			平均値	最高値
1.44	77.6	75.4	19.6	11.1	0.019	0.049
1.44	84.0	85.7	9.0	3.6	0.005	0.015
1.44	90.9	85.7	11.5	3.0	0.028	0.039
1.62	92.1	95.2	22.0	32.5	0.048	0.069
1.44	80.8	84.8	16.9	10.2	0.035	0.050
1.44	91.1	93.9	22.4	28.3	0.080	0.123

添加量：20 ng、測定回数：n=1

〔試料の保存性〕

添加回収実験の方法で2,4-キシレノール及び2,4-キシレノール- d_3 の20 ngを添加し、屋外空気(平均気温 19.6、平均湿度 66%)を1 L/minの流量で24時間、1.44 m³通気し、このうち1本については直ちに試料処理、測定を行い、残りの捕集管は密栓し、冷蔵保存した。2日後と7日後に測定を行い、試料の保存性を調べた。回収率を表7に示した。直後の回収率と7日後の回収率で差はなく、試料保存性は良好であった。

表7 試料の保存性 (n=1)

物質	通気直後	2日後	7日後
2,4-キシレノール	77.6%	76.2%	76.5%
2,4-キシレノール- d_3	75.4%	75.1%	78.3%

〔試験液の保存性〕

添加回収実験の試験液を測定後に密栓し、冷蔵保存したものについて新規に作成した検量線用標準液で再度定量した。最初の測定値を 100 として比較した結果を表 8 に示す。試験液の保存性は良好であった。

表 8 試験液の保存性

物質	保存日数			
	9 日	18 日	24 日	29 日
2,4-キシレノール	101.2	96.1	97.0	100.0
2,4-キシレノール- d_3	100.8	96.7	96.2	101.1

〔環境試料分析例〕

当研究所 3 階窓外の大気を捕集した試料のクロマトグラムを図 11 に示す。大気中から 2,4-キシレノールが $1.4 \sim 9.5 \text{ ng/m}^3$ 検出された。また、2,4-以外のキシレノール異性体及びエチルフェノール異性体についても検出された。2,4-キシレノール- d_3 の回収率は、71.1～91.7%であった。

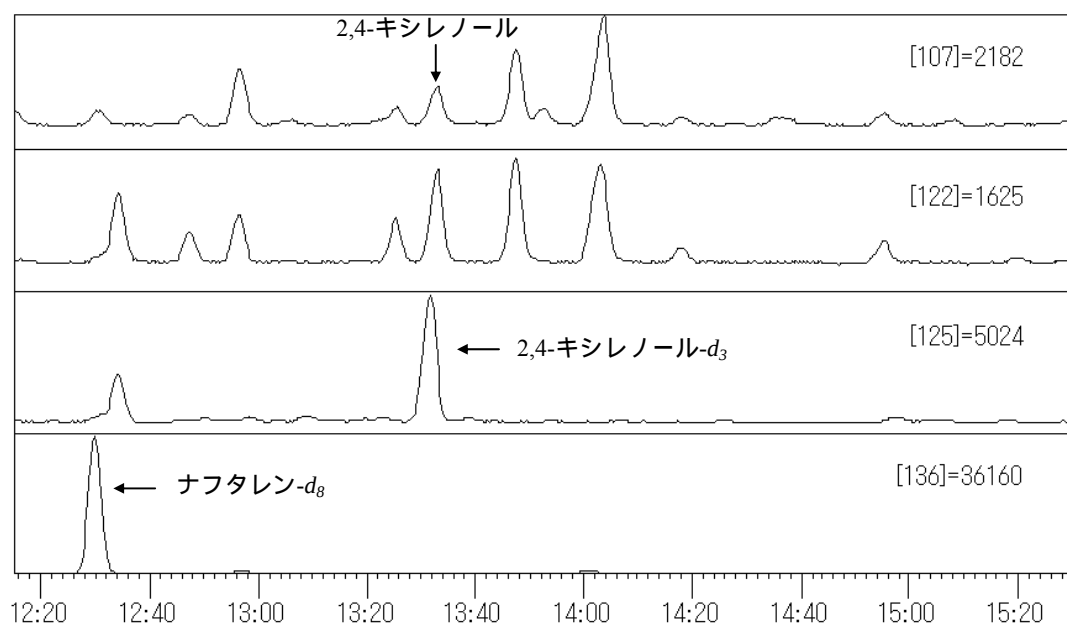


図 11 大気試料のクロマトグラム例

2,6-キシレノール 2-エチルフェノール 2,5-キシレノール 3-エチルフェノール
 3,5-キシレノール+4-エチルフェノール 2,3-キシレノール
 3,4-キシレノール

【評価】

本分析法により、大気中の 2,4-キシレノールは MDL 0.21 ng/m³ で検出が可能であり、MQL 0.55 ng/m³ で定量が可能である。

なお、2,4-キシレノールは、大気中の酸化性物質の影響により捕集中に分解することが推測されるため、本分析法では、大気中の酸化性物質を除去して捕集する方法を採用したが、大気条件によっては、十分に除去できない可能性がある。この対策として、大気試料捕集前の捕集管に 2,4-キシレノール-*d*₃ を添加して大気試料を捕集することにより、2,4-キシレノール-*d*₃ の回収率から 2,4-キシレノールの捕集状況を確認することができると思われる。

【担当者氏名・連絡先】

担当：川崎市公害研究所

住所：〒210-0853 川崎市川崎区田島町 20-2

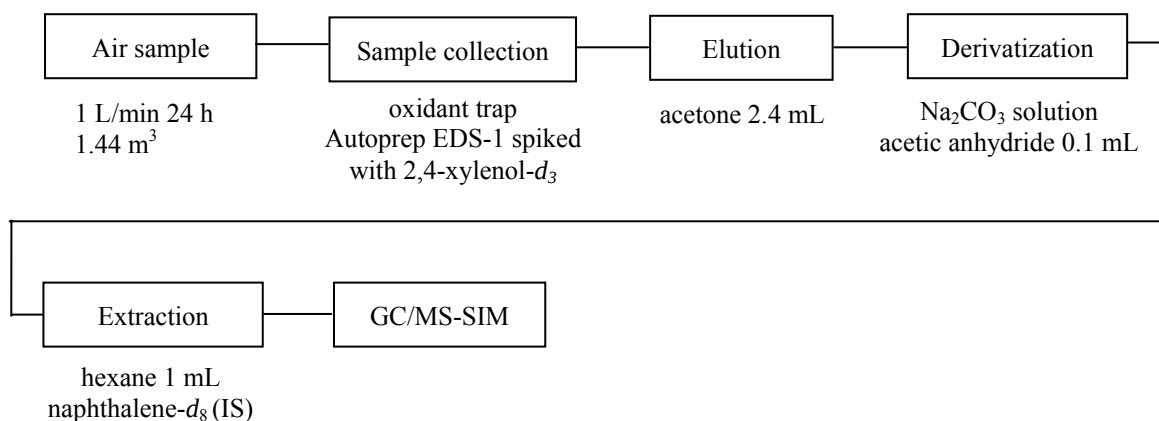
TEL：044-355-5811 FAX：044-355-5837

担当者：小塚義昭、三澤隆弘

E-mail：30koken1@city.kawasaki.jp

2,4-Xylenol

This method provides procedures for the determination of 2,4-xylenol in air sample by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Prior to sampling, a cartridge of Autoprep EDS-1 is spiked with 2,4-xylenol- d_3 and attached to an oxidant trap that is made of a glass fiber filter impregnated with tocopherol. An air sample is drawn through the cartridge at a flow rate of 1 L/min for 24 hours. After collection, the sample is eluted with acetone. Sodium carbonate solution and acetic anhydride are added to the sample solution for derivatization. Then the derivative is extracted with hexane added an internal standard (naphthalene- d_8). The extract is analyzed by GC/MS. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 0.21 and 0.55 ng/m^3 , respectively. The average of recoveries from air samples was 73.6%, and the relative standard deviation was 4.1%. Using this method, the concentrations of 2,4-xylenol in air samples in Kawasaki city were determined. The concentrations were in the range of 1.4 - 9.5 ng/m^3 .



物質名	分析法フローチャート	備考
2,4-キシレノール 別名: 2,4-ジメチルフェノール	【大気】 <pre>graph LR; A["大気試料 1 L/min 24 時間 1.44 m³"] --> B["固相捕集 酸化性物質除去トラップ Autoprep EDS-1 (2,4-キシレノール-d3 添加)"]; B --> C["溶出 アセトン 2.4 mL"]; C --> D["誘導体化 アルカリ性水溶液中 無水酢酸 0.1 mL"]; D --> E["抽出 ヘキサン 1 mL 内標準 (ナフタレン-d8)"]; E --> F["GC/MS-SIM"];</pre> 大気試料 1 L/min 24 時間 1.44 m³ 固相捕集 酸化性物質除去トラップ Autoprep EDS-1 (2,4-キシレノール-<i>d</i>₃ 添加) 溶出 アセトン 2.4 mL 誘導体化 アルカリ性水溶液中 無水酢酸 0.1 mL 抽出 ヘキサン 1 mL 内標準 (ナフタレン-<i>d</i>₈) GC/MS-SIM	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【大気】 (ng/m ³) 0.21 分析条件： 機器 GC：Agilent HP5890 MS：JOEL AM50S カラム RESTEK Rtx-20 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm